

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-320253

(P2003-320253A)

(43) 公開日 平成15年11月11日 (2003. 11. 11)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト* (参考)

B 0 1 J 23/63

C 0 1 B 3/40

4 G 0 6 9

C 0 1 B 3/40

B 0 1 J 23/56

3 0 1 M 4 G 1 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-129121(P2002-129121)

(22) 出願日 平成14年4月30日 (2002. 4. 30)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 大坂 重美

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 奥野 政昭

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素の部分酸化用触媒及び該触媒を用いた水素含有ガスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 炭化水素の部分酸化において、反応ガスの脱硫処理および反応ガス中に水蒸気を添加することなしに、長期間安定して水素含有ガスを製造することが可能な触媒を提供すること。

【解決手段】 耐熱性無機酸化物と白金族元素をモノリス担体に担持してなる炭化水素の部分酸化用触媒であって、該耐熱性無機酸化物として、活性アルミナ、酸化セリウム、酸化ジルコニウムを含み、且つ活性アルミナ：酸化セリウムの質量比を100：15～100：60であって、酸化セリウム：酸化ジルコニウムの質量比を100：2～100：60とした炭化水素の部分酸化用触媒を開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐熱性無機酸化物及び白金族元素をモノリス担体に担持してなる炭化水素の部分酸化用触媒であって、該耐熱性無機酸化物は、活性アルミナ、酸化セリウム、酸化ジルコニウムを含み、且つ活性アルミナ：酸化セリウム：酸化ジルコニウムの質量比が100：15～100：60、酸化セリウム：酸化ジルコニウムの質量比が100：2～100：60であることを特徴とする炭化水素の部分酸化用触媒。

【請求項2】 前記白金族元素が、白金、パラジウム、ロジウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、且つ活性アルミナ：白金族元素の質量比が100：0.05～100：10である請求項1に記載の部分酸化用触媒。

【請求項3】 前記白金族元素が活性アルミナに固定化されている請求項1または2に記載の部分酸化用触媒。

【請求項4】 前記酸化セリウムと前記酸化ジルコニウムの少なくとも一部が複合酸化物および／または固溶体として存在している請求項1～3のいずれかに記載の部分酸化用触媒。

【請求項5】 活性アルミナに白金族元素が固定化された粉体と、酸化セリウムと酸化ジルコニウムの少なくとも一部が複合酸化物および／または固溶体として存在している粉体とを含むスラリーを、モノリス担体に接触させて得られたものである請求項1～4のいずれかに記載の炭化水素の部分酸化用触媒。

【請求項6】 前記白金族元素が固定化された粉体は、活性アルミナを白金族元素含有液に接触させた後、焼成することによって得られたものである請求項5に記載の炭化水素の部分酸化用触媒。

【請求項7】 炭化水素含有ガスと、酸素または酸素含有ガスとの混合ガスを、請求項1～6のいずれかに記載の触媒に接触させ、炭化水素を部分酸化して水素含有ガスを製造することを特徴とする水素含有ガスの製造方法。

【請求項8】 請求項7の方法によって得られる水素含有ガスから水素を分離することを特徴とする水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は炭化水素から水素含有ガスを製造する際に用いる触媒、及び該触媒を用いた水素含有ガスの製造方法に関し、詳細には、長期間に亘って高レベルの水素選択率と、触媒活性を持続する炭化水素の部分酸化用触媒と、その製造方法、並びに該触媒を用いて炭化水素から水素含有ガスを製造する方法、更には該水素含有ガスから水素を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】主に水素と一酸化炭素からなる水素含有

ガスは、水素ガス製造用の他に還元用ガス、更には各種化学製品の原料等として広く活用されており、最近では、燃料電池用燃料等としても実用化研究が進められている。そして、水素含有ガスの製造方法としては炭化水素の部分酸化法や水蒸気改質法などが知られている。

【0003】炭化水素を部分的に酸化することによって水素含有ガスを製造する部分酸化方法（例えばメタンの部分酸化は $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ で表される。）では、部分酸化反応による炭化水素から水素への転換効率を高めるため、各種の触媒活性成分を担持した触媒が用いられている。例えば特開昭59-97501号では、部分酸化用触媒として、モノリス担体上に、ランタンやセリウム等の酸化物を安定化剤として含む活性アルミナで被覆層を形成し、触媒活性種として白金とパラジウム等を含ませたモノリス部分酸化触媒が提案されている。また特開平01-145301号には、触媒活性種として貴金属やNi, Cr, Co, CeあるいはLaを、ハニカム状担体に担持させたモノリス部分酸化用触媒が提案されている。特表2002-507535号には、セリアとジルコニアからなる複合酸化物にロジウムを担持させた部分酸化用触媒が提案されている。

【0004】該公報技術はベレット触媒を用いる技術であり、また反応ガスに水蒸気を添加する条件で使用することを前提とした触媒であるため、水蒸気を添加しない条件、例えばメタンと空気との部分酸化反応ではメタンの転化率が45%程度の低レベルに留まっている。

【0005】また部分酸化法の場合、炭化水素の部分酸化反応に伴う発熱によって触媒が高温になるため、担体に担持させた触媒活性成分が失活し、短時間の使用で触媒作用が失われるという問題が生じていた。また反応の進行に伴って炭素が触媒表面に析出し、触媒作用が低下するという触媒の耐熱劣化問題も指摘されている。更に加えて、原料ガスに含まれる硫黄等の触媒毒成分によって触媒が被毒することも多く、長期間安定して高レベルの部分酸化を継続することは難しい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このような問題を解決するための手段として、脱硫装置を併設し、原料ガスから予め硫黄分を除去してから部分酸化法に供するなど、各種防止策が提案されている。しかしながらこれら防止策を講じる場合、併設する装置の設置コストやメンテナンスコストが生じるため、製造コストが上昇するという問題が新たに生じてくる。また触媒表面への炭素の析出を防止するために、反応ガス中に水蒸気を同伴させる方法も提案されているが、この方法ではやはり製造コストが上昇するため望ましくない。

【0007】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、高温下でも触媒活性の劣化を抑止し、また耐熱性が良好であり、長期間優れた触媒活性を持続し得る部分酸化用触媒を提供すると共に、該触媒を

用いた炭化水素の部分酸化反応によって水素含有ガス、更には水素を製造する有用な方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決し得た本発明とは、耐熱性無機酸化物及び白金族元素をモノリス担体に担持してなる炭化水素の部分酸化用触媒であって、該耐熱性無機酸化物として活性アルミナ、酸化セリウム、酸化ジルコニウムを含み、且つ活性アルミナ：酸化セリウムの質量比が100：15～100：60であって、酸化セリウム：酸化ジルコニウムの質量比が100：2～100：60であることに要旨を有する炭化水素の部分酸化用触媒である。

【0009】本発明では、触媒活性種として白金族元素を使用し、特に白金、パラジウム、ロジウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の白金族元素を含有させ、且つ活性アルミナ：白金族元素の質量比を100：0.05～100：10の範囲で含有されていることが望ましく、また白金族元素が活性アルミナに固定化されていることが推奨される。

【0010】本発明においては、酸化セリウムと酸化ジルコニウムの少なくとも一部が複合酸化物および／または固溶体として存在していることもより好ましい実施態様である。

【0011】また本発明の触媒は、活性アルミナに白金族元素が固定化された粉体と、酸化セリウムと酸化ジルコニウムが少なくとも一部が複合酸化物および／または固溶体として存在している粉体を含むスラリーをモノリス担体に接触させることによって得ることができる。

【0012】前記白金族元素が固定化された粉体は、活性アルミナを白金族元素含有液に接触させた後、焼成することによって得られたものが望ましい。

【0013】更に本発明では、炭化水素含有ガスと、酸素または酸素含有ガスとの混合ガスを、上記触媒に接触させることによって、炭化水素を部分酸化して水素含有ガスを製造する水素含有ガスの新たな製造方法をも提案するもので、この際に用いる炭化水素として最も汎用性の高いのは天然ガスである。本発明では、上記水素含有ガスから水素を分離し、高純度の水素を得ることも望ましい実施態様である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明者らは上記課題を解決すべく、鋭意研究を行なった結果、活性アルミナ、酸化セリウム、酸化ジルコニウムを含み、且つ活性アルミナと酸化セリウムの質量比、及び酸化セリウムと酸化ジルコニウムの質量比を特定範囲内に定めた耐熱性無機酸化物と、白金族元素をモノリス担体に担持させてなる触媒は、上記課題解決に極めて有効であることを見出し本発明に至った。

【0015】本発明の触媒は、少なくとも活性アルミ

ナ、酸化セリウム、酸化ジルコニウムを耐熱性無機酸化物として含み、該耐熱性無機酸化物と白金族元素をモノリス担体に担持してなる炭化水素の部分酸化用触媒であって、活性アルミナ：酸化セリウムの質量比を100：15～100：60、酸化セリウムと酸化ジルコニウムの質量比を100：2～100：60の範囲に定めている。

【0016】まず本発明では、担体としてモノリス担体を使用する。モノリス担体は、顆粒状担体や粉末状担体など他の形状の担体よりも低圧損性、耐粉化性に優れ、取り扱いが容易であることから推奨される。また、部分酸化反応時の高温下において担体の形状を安定に維持するには、担体の材料として、耐熱強度、耐粉化性などに優れた材料を用いることが望ましく、例えばコーゼライト、ムライト、 α -アルミナ、ジルコニア、チタニア、アルミナ・シリケート、珪酸マグネシウム等の酸化物や珪酸塩；ステンレス、Fe-Cr-Al合金等の耐熱合金などが好ましいものとして挙げられる。これらを1種、或いは数種組合せてモノリス担体とすることができ、これらの中でも、高い耐熱強度を有し、且つ耐熱衝撃性にも優れているコーゼライトを主体とする担体は最も好ましい担体として推奨される。モノリス担体には平行方向に貫通した孔が多数形成されているが、孔の形状は円形、或いは3角、4角、6角などの多角形など任意の形状でよく、また孔の大きさも特に限定されない。

【0017】担体のセル密度は特に限定されないが、反応ガスとの接触効率を高めるためには好ましくは150～600セル/平方インチ、より好ましくは250～600セル/平方インチであることが推奨される。セル密度が小さ過ぎると目詰まりを生じることがある。またセル密度が大きすぎると、十分な触媒効率が得られないことがある。

【0018】担体を被覆する耐熱性無機酸化物とは、高温下において形状、性能が劣化しない性質を有する無機酸化物をいい、該耐熱性無機酸化物としては、少なくとも活性アルミナ、酸化セリウム、酸化ジルコニウムが使用される。勿論、これら以外に必要に応じて任意の耐熱性無機酸化物を含有させてもよく、他の耐熱性無機酸化物としては、 α -アルミナ、ジルコニア、マグネシア、シリカ、チタニア、スピネル、ムライト、アルミナ・シリカ、アルミナ・ジルコニア、シリカ・チタニア、及びこれらの混合物などが例示される。

【0019】活性アルミナは、炭化水素の部分酸化効率を向上させる機能を発現する。即ち、活性アルミナは比表面積が大きいいため、反応ガスとの接触面積が大きくなり、部分酸化効率を向上できる。活性アルミナの性状等は特に限定されないが、比表面積が25～250m²/gの活性アルミナを用いると部分酸化効率を更に向上できるので望ましい。より好ましくは50～250m²/

gである。比表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、十分な部分酸化効率向効果が得られないことがある。また比表面積が $250\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、熱的安定性に欠けることがある。

【0020】また本発明では、活性成分として、白金族元素（パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウム）の少なくとも1種を含有させることが望ましく、これらの中でもパラジウム、白金、ロジウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有させると、より優れた効果を発揮するので好ましい。勿論、これら白金族元素を任意の組合せて複数併用することもでき、好ましい組合せとしては白金-ロジウム、パラジウム-ロジウム、白金-ロジウム-パラジウムの組合せが挙げられ、特に白金-ロジウムが推奨される。白金族元素を含有させると触媒活性や耐被毒性が向上するため望ましい。また本発明の部分酸化触媒に含まれる白金族元素の中で、白金を必須成分として含有させると、炭化水素に対する部分酸化活性が向上するので好ましい。

【0021】また白金族元素の含有量は特に限定されないが、活性アルミナ：白金族元素の質量比で好ましくは $100:0.05$ 以上、より好ましくは $100:0.1$ 以上、更に好ましくは $100:0.5$ 以上であって、好ましくは $100:10$ 以下、より好ましくは $100:5$ 以下、更に好ましくは $100:3$ 以下とすることが望ましい。

【0022】白金族元素は、活性アルミナと共に上記比率で存在していれば触媒作用を有効に発揮するが、活性アルミナに白金族元素が固定化された状態で存在すると、担持させた触媒成分中での白金族元素の均一分布が確保され、更に白金族元素のシンタリングや飛散が防止できる結果、耐熱性が向上する。また触媒活性の持続効果が更に向上すると共に、上記白金族元素による触媒作用も活性アルミナに白金族元素が固定化されていない場合に比べて更に高められるので望ましい。ここで活性アルミナに白金族元素が固定化された状態とは、白金族元素と活性アルミナとの反応性や結合性等の相互作用により白金族元素が活性アルミナに微粒子化分散して担持された状態をいい、この様な状態は各種手法によって分析でき、例えば電子顕微鏡、X線マイクロアナライザー、或いはX線回折法等により分析できる。

【0023】また、活性アルミナの熱的安定性を改善するために、特開昭59-97501号では希土類金属酸化物やアルカリ土類金属酸化物を活性アルミナに対して2~10質量%添加して使用している。この安定化剤として、ランタン、セリウム、プラセオジウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、及びマグネシウムなどの酸化物が使用されている。本発明者等は、部分酸化触媒中での酸化セリウムの添加効果について検討した結果、触媒層が約 $700\sim1000^\circ\text{C}$ 程度の高温に晒され、原料ガス中の硫黄分が同伴される場合などにおいて

は、酸化セリウムの添加量を酸化アルミニウム：酸化セリウムの質量比で $100:15$ 未満までの比であると酸化セリウムの添加効果が不十分であることを見出した。即ち、高温下での触媒活性劣化を抑止し、また耐熱性が良好であり、経時的に長時間安定した触媒活性を維持するためには、活性アルミナを必須とした部分酸化用触媒であっても、従来よりも高濃度で酸化セリウムを添加する必要があることが見出されたのである。しかも白金族元素が固定化された活性アルミナと共に、高濃度で酸化セリウムが添加されることにより、熱的な触媒活性の低下抑止効果のみならず、硫黄などの触媒毒成分による被毒の抑止及び炭素析出の抑止にも有効に作用し、長期間安定して優れた触媒作用を維持する効果を発揮することが判明した。

【0024】この様な効果を得るには、活性アルミナ：酸化セリウムの質量比で好ましくは $100:15$ 以上、より好ましくは $100:20$ 以上、更に好ましくは $100:23$ 以上とすることが望ましい。但し、過剰に添加しても上記効果が飽和し不経済となるため、好ましくは $100:60$ 以下、より好ましくは $100:40$ 以下、更に好ましくは $100:35$ 以下とすることが望ましい。

【0025】酸化ジルコニウムは、酸化セリウム添加量に応じて特定量を耐熱性無機酸化物として担持させると、酸化セリウムの上記効果を更に向上させる。

【0026】酸化ジルコニウムは耐火性無機酸化物として担持されていればよいが、特に酸化セリウムと酸化ジルコニウムとの複合酸化物、および/または酸化セリウムと酸化ジルコニウムとの固溶体として担持されていると、上記効果が著しく向上するので好ましい。酸化ジルコニウムの添加効果を十分に発揮させるには、酸化セリウムと酸化ジルコニウムの質量比を、好ましくは $100:2$ 以上、より好ましくは $100:4$ 以上、更に好ましくは $100:10$ 以上とすることが望ましい。また多量に添加してもコスト上昇に応じた効果向上が得られないので、好ましくは $100:60$ 以下、より好ましくは $100:50$ 以下、更に好ましくは $100:40$ 以下とすることが望ましい。

【0027】本発明では、助触媒として1種以上の卑金属を使用することが望ましい。卑金属としては、周期表I、II、IIIB、IV、V、VIB、VIIBおよびVIII属に属するNa、K、Cs、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、V、Pr、Mg、Mo、W、Mn、Zn、Ga、Y、Ti、Ba、Re、Bi、Nb、Ta、La、Ag、Au等の金属が例示される。これらの卑金属は金属、金属酸化物、あるいは貴金属元素との固溶体等として触媒中に存在し、貴金属の触媒作用を促進させたり、安定化等に寄与したり、水素選択率を高める効果を発揮する。

【0028】上記した様な本発明の触媒は、例えば以下に示す様な方法によって製造できるが、材料、組成など

に応じて適宜変更し得ることは勿論であり、したがって、特に限定する旨の記載がない限り、下記製造方法に適宜変更を加えることができる。

【0029】本発明で用いるモノリス担体は、上記した如き材料を用いて鑄込み成型、プレス成型、押出し成型、シート加工など公知の方法によって製造することができ、材料、孔径、孔形状などに応じて適宜製造方法を変更すればよく、特に限定されない。

【0030】担体に耐火性無機酸化物や白金族元素を担持させる方法としては、例えば酸化セリウム粉末と活性アルミナ粉末をボールミルなどに供給し湿式粉碎によってスラリーを製造し、該スラリーに担体を接触させればよい。接触方法としては担体をスラリーに浸漬させる方法が均一に活性成分を担持させる方法として好適である。浸漬後、担体に付着している過剰なスラリー（例えばセル内に残存するスラリー）をエアブロー等任意の方法によって除去し、次いで乾燥工程に付すことが推奨される。乾燥方法にも格別の限定はなく、任意の方法で担持させたスラリーの水分を除去すればよい。乾燥時の条件も常温下、或いは高温下いずれであってもよい。また乾燥後に、焼成すると、触媒活性成分を担体に強固に定着させることができるので望ましい。焼成方法も特に限定されないが、例えば400～800℃で焼成することが望ましく、空気中または還元雰囲気下のいずれであってもよい。尚、上記担持方法で必要な担持量が得られない場合には、例えば焼成後に上記浸漬操作を繰り返すことによって担持量を調整できる。完成触媒に担持させた耐火性無機酸化物と白金族元素の好ましい合計担持量は、焼成後の触媒1L当り35～350gである。35gより少ないと担持した触媒活性の効果が不十分になることがある。また350gを超えて担持させると、目詰まりや圧損増加の原因となり望ましくない。

【0031】活性アルミナ粉末としては、前述の如く比表面積が25～250m²/gであることが望ましく、担持後の焼成によって活性アルミナとなるベーマイトや擬ベーマイト状態の水和アルミナ、水酸化アルミニウムを原料として用いてもよい。

【0032】本発明での酸化セリウムは酸化セリウム粉末や水酸化セリウムあるいは各種セリウム塩など担持後の焼成により酸化セリウムとなる原料を使用して得られる。また担持させる酸化ジルコニウムは、酸化ジルコニウム粉末や水酸化ジルコニウム、或いは各種ジルコニウム塩など担持後の焼成により酸化ジルコニウムとなる原料を使用する。

【0033】酸化セリウムと酸化ジルコニウムの少なくとも一部をセリウム・ジルコニウム複合酸化物および/または固溶体として使用する場合、その調製方法としては、例えば酸化セリウムや炭酸セリウム等の水不溶性のセリウム化合物と酸化ジルコニウムを混合したものを、ボールミル等で湿式粉碎後、任意の条件で乾燥させて水

分を除去し、焼成（例えば300～800℃）する方法、酸化セリウム粉末に水可溶性のジルコニウム塩を担持・乾燥後、焼成する方法、水可溶性のセリウム塩とジルコニウム塩を混合・乾燥後、焼成する方法によっても調製することができ、調製方法は特に限定されない。

【0034】また本発明の活性アルミナ、酸化セリウム及び酸化ジルコニウムとから構成される耐火性無機酸化物は、各酸化物を混合したものや、或いは活性アルミナに上記酸化セリウムと酸化ジルコニウムとの少なくとも一部が複合、および/または固溶化した粉体を混合したものを湿式粉碎する方法、水溶性のセリウム塩とジルコニウム塩を混合した後、活性アルミナに担持させ、乾燥、焼成後、湿式粉碎方法などで調製すればよい。あるいはモノリス担体に活性アルミナを被覆後、セリウム塩、ジルコニウム塩溶液を浸漬する方法等が挙げられる。

【0035】上記調製方法で使用するセリウム、ジルコニウム各塩は特に限定されず、市販の硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩あるいは塩化物等が用いられる。

【0036】尚、本発明の触媒においては、活性アルミナを予め酸化セリウムや酸化ジルコニウム、或いはこれらの複合酸化物および固溶体などで安定化処理する必要はなく、担体に担持した触媒成分として上記触媒成分が含まれていればよい。

【0037】また白金族元素は、酸化セリウム粉や活性アルミナ粉と共に湿式粉碎してもよいが、白金族元素を活性アルミナに固定化するには、予め白金族元素を活性アルミナに固定化した粉末を、酸化セリウム粉等と共に湿式粉碎に供してスラリーを調製することが望ましい。白金族元素を活性アルミナに固定化した粉末を調製するには、例えば、活性アルミナを白金族元素の少なくとも1種を含む水溶性化合物に接触させ、活性アルミナの表層にこれら化合物を直接担持させた後、任意の方法で乾燥させて水分を除去してから、焼成する。焼成温度は好ましくは300～800℃、より好ましくは400～800℃、更に好ましくは450～800℃である。またヒドラジン等の還元剤を用いて白金族元素を還元してから、該白金族元素をアルミナに固定化して粉体を調製することもできる。

【0038】勿論、必要に応じて他の触媒活性成分や耐火性無機酸化物などの触媒成分を上記の如くスラリー調整段階で添加してもよく、或いは乾燥・焼成後の触媒に更に担持させてもよい。例えば任意の白金族元素の水溶性化合物から調製したスラリーに、乾燥・焼成後の触媒を接触させた後、乾燥させ、必要に応じて空気中または還元雰囲気下で焼成することによって更に該成分を担持させることができる。勿論、他の公知の方法を採用して焼成後の触媒に更に所望の触媒活性成分や触媒成分を担持させることができる。

【0039】より具体的には、活性アルミナに白金族元

素が固定化された粉体と、酸化セリウムと酸化ジルコニウムの少なくとも一部が複合酸化物および／または固溶体として存在している粉体とを含むスラリーを、モノリス担体に接触させることによって炭化水素の部分酸化用触媒を製造することが望ましい。また白金族元素が固定化された粉体は、活性アルミナを白金族元素含有液に接触させた後、焼成することによって調整することが好ましい。

【0040】以下、本発明の触媒を用いて炭化水素を部分酸化し、水素含有ガスを製造する方法について説明するが、本発明の触媒を用いた水素含有ガスの製造方法は下記例示に限定される訳ではなく、適宜変更できる。

【0041】本発明では、炭化水素含有ガスと、酸素または酸素含有ガスとの混合ガスを、上記本発明の触媒に接触させることによって、炭化水素を部分酸化して水素及び一酸化炭素を主とする水素含有ガスを製造する。

【0042】炭化水素含有ガスとしては、メタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の軽炭化水素類；ガソリン、灯油等の液状炭化水素を気化したものなどを用いることができ、特に限定されない。ナフサ、液化石油、ディーゼル燃料であってもよい。またメタンを主成分とする天然ガスは資源的にも豊富であり、入手が容易であるため好ましい。天然ガスは通常メタンを主成分（例えば90%以上メタンとなる様に調整することが望ましい。）とするガスで、メタン以外にもエタン、プロパン等の炭化水素が含まれると共に、不純物として硫黄（例えば全硫黄として5～30 mg/Nm³程度）を含有している。この様に通常の天然ガスは触媒毒成分である硫黄を含んでいるため、天然ガスに脱硫処理等の触媒毒成分除去処理を施してから触媒と接触させているが、本発明の触媒は、硫黄等の触媒毒成分に対して優れた耐久性を有するため、長期間使用しても、触媒の性能が触媒毒成分によって劣化することも少ない。したがって本発明の触媒を用いると、脱硫装置等を設ける必要がなく、コスト、メンテナンス等の観点から望ましい。したがって炭化水素含有ガスとしては、天然ガスを用いることが推奨される。

【0043】本発明で用いる酸素含有ガスにも格別の制限はなく、公知の酸素含有ガスであればいずれも用いることができる。経済的な観点からは空気を用いることが好ましい。

【0044】本発明では炭化水素含有ガスと、酸素または酸素含有ガスとの混合ガスを触媒に接触させているが、この際の炭化水素含有ガスと、酸素または酸素含有ガスとの混合ガスの混合比率（酸素分子／炭素原子比）は0.45～0.65の範囲内となる様に調整することが効率的な反応を行なうためには好ましい。より好ましくは0.48～0.6となる様に混合することである。

【0045】本発明においては、部分酸化反応における水素の生成比率を高めるために原料ガス中に水蒸気を添

加することも有効である。例えば生成する一酸化炭素と水素の生成比率を変えるために、原料ガス中に水蒸気を添加して反応させてもよい。本発明の反応においては、反応中のSV（ガス空間速度）も任意に選択できるが、通常は5,000～500,000 H⁻¹、好ましくは10,000～300,000 H⁻¹となる様に制御される。

【0046】尚、炭化水素の部分酸化開始直後の収率を向上させるために、メタノール、水素、および／またはジメチルエーテルなどの様に、供給する炭化水素含有ガスよりも容易に酸化し得るガス（メタノール等の含有比率は高いほど望ましい）を、炭化水素含有ガスに導入して部分酸化することが好ましい。

【0047】本発明で得られる主に水素及び一酸化炭素からなる水素含有ガスは、このままでも燃料電池の燃料や、化学工業用原料として使用できる。また該水素含有ガスをさらにシフト反応で一酸化炭素濃度を低減したり、深冷分離法、PAS法、或いはパラジウム膜拡散法などの採用により不純物を除去し、高純度の水素を得ることができる。また具体的には、水素含有ガス中に含まれている一酸化炭素を低減させるために、水素含有ガスの水転化反応を行なってもよく、この際用いる触媒としては例えば銅主体、或いは鉄主体とする公知の触媒を用いて行なえばよい。

【0048】この様な一酸化炭素を低減させる方法は、本発明の触媒を用いて得られた水素含有ガスから水素を分離して高純度の水素を得る方法として採用できる。

【0049】尚、本発明の部分酸化用触媒、或いは該触媒を用いた水素含有ガスの製造方法をシステムとして組み込んだ燃料電池自動車や、熱および燃料電池動力を発生させるための燃料電池装置は何れも好ましい応用形態である。

【0050】

【実施例】触媒調製

担体：断面積1インチ平方当り400個のセルを有するコーゼライト製ハニカム担体（日本硝子製）を外径25mmφ×長さ76mmに切出し、本実施例の担体とした。

【0051】触媒担持成分：炭酸セリウム粉体（日産希元素製）を400℃で2時間焼成し、次いで粉碎することにより酸化セリウム粉末を調製した。この酸化セリウムにオキシ硝酸ジルコニル水溶液を添加し、酸化セリウム：酸化ジルコニウムの質量比が100：30となる様に混合液を調製した。得られた混合液を120℃で乾燥させて水分を除去した後、500℃で1時間焼成し、酸化セリウム・酸化ジルコニウム複合粉体を得た。次に、白金を0.789g含有するジニトロロジアミン水溶液およびロジウムを0.263g含有する硝酸ロジウム水溶液を混合した溶液に活性アルミナ（ γ -Al₂O₃：比表面積155m²/g）100gを含浸させた後、乾燥させ、500℃で1時間焼成して、白金、ロジウム含有ア

ルミナ粉体を得た。

【0052】上記酸化セリウム・酸化ジルコニウム複合粉体(32.5g)と、上記白金・ロジウム含有アルミナ粉体全量をボールミルに供給して湿式粉碎して水性スラリーを調製し、該スラリーに上記担体を浸漬させてスラリーを付着させてから取出し、該担体に圧縮空気を吹き付けてセル内に残存するスラリーを除去した。過剰スラリーを除去した後、120℃で乾燥させて触媒成分を担体に付着させた後、500℃1時間焼成して触媒を製造した。得られた触媒(完成触媒)における触媒成分の担持量は9.4gであった。完成触媒の触媒成分中の Al_2O_3 ： CeO_2 ： ZrO_2 の質量比は100：25：7.5であり、また触媒成分中には白金：0.6質量％、ロジウム：0.2質量％が担持されていた。

【0053】天然ガスの部分酸化反応試験
上記完成触媒を用いて炭化水素の部分酸化反応を行なった。炭化水素として天然ガス(メタン92.7％、全硫黄分9.3mg/Nm³)を用いると共に、酸素含有ガスとして空気を用いて酸素/炭素比が0.54となる様に調整した混合ガスを用いた。

【0054】反応管(インコネル製：外径33mmφ、内径26.7mmφ)に触媒を充填し(長さ76mmの1個)、SVが30,000H⁻¹となる様に混合ガスを供給した。尚、反応開始のため、反応管外部から混合ガスを加熱しながら供給し、混合ガスの温度が350℃に到達した時、触媒層での反応開始が確認できたので混合ガスの加熱を止め、反応開始後は常温で混合ガスを供給し、外部からの熱を特に加えず、断熱的に継続した。得られた生成ガスの成分をガスクロマトグラフィー(島津

製作所製：ガスクロマトグラフGC-8A)を用いて分析したところ、水素33.5％、一酸化炭素17.1％、二酸化炭素1.5％、メタン3.3％、残部窒素であった。

【0055】5,000時間試験を継続した結果、試験期間中の天然ガスの転化率は、84～86％で安定しており、触媒活性が劣化していないことが示された。

【0056】比較例

触媒調製

完成触媒中の Al_2O_3 ： CeO_2 ： ZrO_2 比を100：7.5：2.25とした以外は上記実施例と同様の方法で触媒を調製した。

【0057】天然ガスの部分酸化反応試験

得られた触媒を用いて上記実施例と同一条件で天然ガスの部分酸化を行なったところ、試験開始後100時間までの天然ガスの水素転化率は84～86％であったが、100時間経過後の転化率は81～83％に低下し、更に200時間経過後の転化率は80％以下に低下した。

【0058】

【発明の効果】活性アルミナ、酸化セリウム、酸化ジルコニウムを含み、且つ活性アルミナと酸化セリウムの質量比、及び酸化セリウムと酸化ジルコニウムの質量比が特定範囲内である耐熱性無機酸化物と、白金族元素をモノリス担体に担持させてなる本発明の触媒は、原料混合ガスに脱硫処理を施さなくても、触媒の被毒を抑止できると共に、原料混合ガスと共に水蒸気を添加しなくても長期間安定して水素含有ガスを製造できる。この様に本発明の触媒は、自動車燃料用・化学工業用原料や燃料電池を始めとする水素の製造に有効に活用できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B
BA05A BA05B BA13A BA13B
BA17 BB02A BB02B BB06A
BB06B BC43A BC43B BC51A
BC51B BC69A BC71A BC71B
BC72A BC75A BC75B CC32
CC40 EA19 EB12Y EB14Y
ED06 FA01 FA02 FB07 FB14
FB15 FB23 FC08
4G140 EA03 EA07 EC03